

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 6 日
Date of Application:

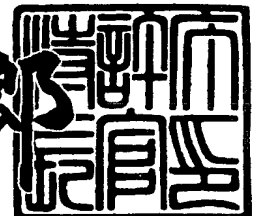
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 1 2 8 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 6 1 2 8 2]

出 願 人 東ソー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-0866

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/18

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市大字徳山 4 1 2 0 番地 - 9 0 6 号

 【氏名】 徳本 勝美

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県新南陽市政所 4 丁目 5 - 5

 【氏名】 木曾 浩之

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市四熊井谷 2 1 6 - 5

 【氏名】 玉野 豊

【特許出願人】

 【識別番号】 000003300

 【氏名又は名称】 東ソー株式会社

 【代表者】 土屋 隆

 【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003610

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

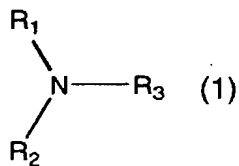
【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造用触媒組成物及びそれを用いた硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数 1～20 のアルキル基を表す。)

で示される脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造用の触媒組成物。

【請求項 2】 一般式 (1) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 が、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 3】 一般式 (1) で示される脂肪族アミン化合物が、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、及びジメチルヘキサデシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の触媒組成物。

【請求項 4】 ポリイソシアヌレート化触媒が、カルボン酸のアルカリ金属塩類、カルボン酸のアルカリ土類金属類、金属アルコラート類、金属フェノラート

類、金属水酸化物類等の有機金属系触媒、第3級アミン類、第3級フォスフィン類、燐のオニウム塩化合物、及び第4級アンモニウム塩類からなる群より選ばれる1種又は2種以上のポリイソシアヌレート化触媒であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の触媒組成物。

【請求項5】 一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物10～90重量%に対し、ポリイソシアヌレート化触媒90～10重量%であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の触媒組成物。

【請求項6】 ポリオールとポリイソシアネートを、触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、触媒として、請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の触媒組成物を使用することを特徴とする硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

【請求項7】 触媒組成物の使用量が、ポリオール100重量部に対して0.01～40重量部である請求項5記載の硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イソシアヌレート環含有ポリウレタンフォーム（以下、硬質ポリイソシアヌレートフォームと称する）製造用の触媒組成物及びそれを用いた硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法に関する。さらに詳しくは、脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造用の触媒組成物及びその触媒組成物を用いることにより、フォームの接着強度及び難燃性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリウレタンフォーム及びポリイソシアヌレートフォームは、自動車用シートクッション、マットレス、家具等の軟質フォーム、自動車インストルメントパネ

ル、ヘッドレスト、アームレスト等の半硬質フォーム、電気冷蔵庫、建材、自動車内装材等に用いられる硬質フォームとして広く利用されている。

【0003】

硬質ポリウレタンフォームの形成反応は主にポリオールとイソシアネートの反応によるウレタン基形成反応（樹脂化反応）とイソシアネートと水の反応によるウレア基形成反応（泡化反応）からなる。硬質ポリイソシアヌレートフォームの形成反応は、上記2種の反応に加えて、イソシアネートの三量化によるイソシアヌレート環形成反応（三量化反応）からなる。触媒はこれらの反応速度だけでなく、フォームの熱伝導率、フォーム表面の硬化速度、接着強度、成型性、寸法安定性及び物性等に大きな影響を及ぼす。

【0004】

近年、硬質ポリウレタンフォーム及び硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造においては、コスト削減や省エネルギーの観点から熱伝導率の向上が、また生産性を向上させるために優れた硬化速度が、更には歩留まりの改善のために優れた成形性が、強く要求されている。

【0005】

また、硬質ポリウレタンフォーム及び硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造においては、従来発泡剤として使用されてきたジクロロモノフルオロエタン類（HCFC類）にオゾン層破壊の問題があることから、これに代わる発泡剤として、近年、オゾン層破壊の問題のないハイドロフルオロカーボン類（HFC類）である1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc）等が提案されている。

【0006】

更に、製造物責任（PL）法、レスポンシブル・ケア（RC）等に対応するため硬質ポリウレタンフォームの難燃性、安全性等が重要視されてきている。硬質ポリウレタンフォームの中でイソシアヌレート環含有ポリウレタンフォームは、イソシアネートの三量化によって得られるヌレート骨格を含むフォームであり、イソシアヌレート環の分解温度が300℃以上であるため、従来、難燃性材料と

して広く利用されている。

【0007】

ポリウレタンフォームの製造用触媒としては、ポリイソシアネートとポリオール
の反応（樹脂化反応）及び／又はポリイソシアネートと水の反応（泡化反応）
を特に促進する触媒が主に使用され、従来、有機金属触媒や第3級アミン触媒が
用いられており、特に第3級アミン触媒がポリウレタンフォーム製造用の優れた
触媒となることは既に広く知られている。このような第3級アミン触媒の中で、
ポリウレタン製造用触媒として工業的に利用されているものとしては、トリエチ
レンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ヘキサレンジアミン
、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、ビス（2 - ジメチルアミノエチル）
エーテル、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレントリアミン、N
 - メチルモルフォリン、N - エチルモルフォリン等の化合物が例示することがで
きる。

【0008】

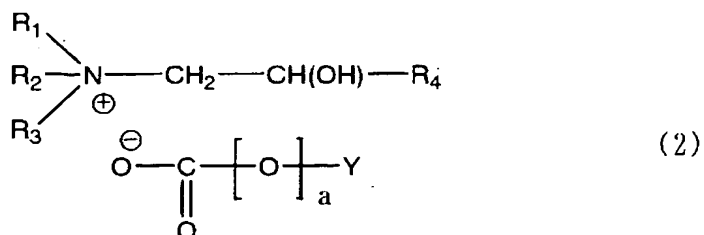
一方、ポリイソシアヌレート化（ポリイソシアネートの三量化）反応を特に促
進する触媒としては、従来、カルボン酸のアルカリ金属塩類、カルボン酸のアル
カリ土類金属類、金属アルコラート類、金属フェノラート類、金属水酸化物類等
の有機金属系触媒、第3級アミン類、第3級フォスフィン類、燐のオニウム塩化
合物、第4級アンモニウム塩類等が用いられている。このようなポリイソシアヌ
レート化触媒の中で、酢酸カリ、2 - エチルヘキサン酸カリ等のカルボン酸のアル
カリ金属塩類、ヒドロキシアルキルトリメチル第4級アンモニウム 2 - エチル
ヘキサン酸塩等の第4級アンモニウム塩類、1, 3, 5 - トリス（N, N - ジメ
チルアミノプロピル）ヘキサヒドロ - S - トリアジン等の S - トリアジン化合物
類や 2, 4, 6 - トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の特定の第3級
アミン類は、イソシアヌレート活性が高いことから、工業的に広く使用されてい
る。

【0009】

また、下記一般式（2）

【0010】

【化 2】



〔但し、aは0又は1；R₁、R₂及びR₃は、独立して、炭素数1～20のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、炭素数2～20のアルケニル基、若しくは炭素数2～6のアルキニル基であり、又はR₁、R₂及びR₃は共に、トリエチレンジアミン、キヌクリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン及びN，N'-ジメチルピペラジンからなる群から選ばれた複素環構造を構成し；R₄は水素、フェニル基、炭素数1～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、炭素数1～9のヒドロキシアルキル基、全炭素数が3～15のケトアルキル基、又は全炭素数が2～20のアルコキシアルキル基；Yは水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基、フェニル環に付いた1又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルフェニル基、ベンジル基、環に付いた1又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルベンジル基、又はCH(3-b)Z(b)基〔但し、b=1～3；Z=OH、CN、Cl、炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基若しくはメトキシフェニル基、又は(CH₂)_dCOOR基（但し、d=0～4；R=水素又は炭素数20までのアルキル基）〕〕

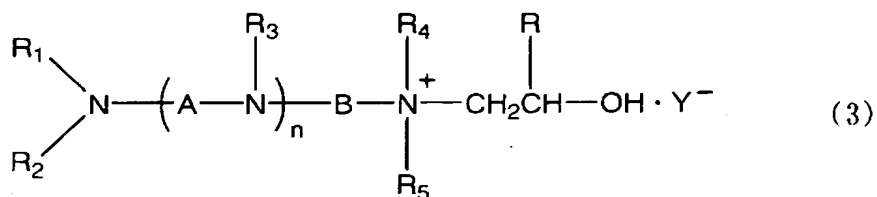
で示されるヒドロキシアルキル第4アンモニウム化合物が、イソシアヌレート活性が高いことが知られている（特許文献1参照）。

【0011】

また、下記一般式（3）

【0012】

【化3】

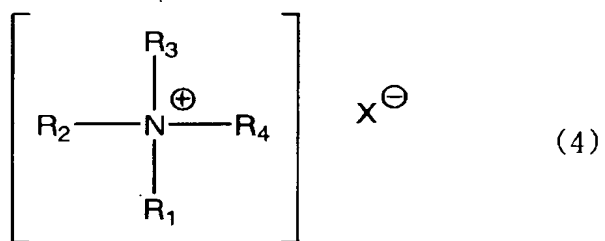


(式中、A、Bは、各々独立して炭素数2又は3の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、nは、1～3の整数を示す。また、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、各々独立して炭素数1～6のアルキル基であり、R₁、R₂、R₃又はR₃、R₄、R₅が結合し、ピペラジン環からなる複素環構造を構成しても良く、Rは、水素、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、又は炭素数2～10のアルキニル基である。さらに、Y⁻は、炭素数1～20のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数6～24のアリール基、炭素数7～24のアラルキル基又はメトキシベンジル基を有するカルボン酸アニオンを示す。)

で表される第四級アンモニウム塩等のヒドロキシアルキル系4級アンモニウム有機酸塩や、下記一般式(4)

【0013】

【化4】



[式中、R₁～R₃は、炭素数1～11の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基(但し、R₁～R₃のうちのいずれか2個が炭素、酸素または窒素原子を介してヘテロ環を形成していてもよい。)を表し、R₄は炭素数1～8のアルキル基または芳香族炭化水素基を表す。Xは有機酸基を表す。]

で表される4級アンモニウム有機酸塩を触媒として用いた硬質ポリイソシアヌレ

ートフォームの製造方法が提案されている（特許文献2、特許文献3参照）。

【0014】

ポリイソシアヌレートフォーム製造用の触媒としては、ポリイソシアネートとポリオールとの反応（樹脂化反応）を特に促進する触媒及び／又はポリイソシアネートと水の反応（泡化反応）を特に促進する触媒と、ポリイソシアヌレート化（ポリイソシアネートの三量化）反応を特に促進する触媒を組み合わせることは既に知られている。

【0015】

例えば、特開平11-140150号公報には、このような触媒例として、トリエチルアミン、N，N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルプロピルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルプロパン-1，3-ジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルヘキサン-1，6-ジアミン、ペンタメチルジエレントリアミン、テトラメチルグアニジン、トリエチレンジアミン等のアミン系触媒、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエトキシエタノール等のアルコールアミン系触媒、アミノプロピルエーテル、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、エチレングリコールビス（3-ジエチル）-アミノプロピルエーテル等のエーテルアミン系触媒、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンラウレート、ジブチルチンマーカブチド、ジブチルチンジマレエート、ジオクチルチンマーカブチド、ジオクチルチンチオカルボキシレート、フェニル水銀プロピオン酸塩、オクテン酸塩又は R_3Si-SR' 若しくは $RZn-OR'$ の一般式で表すことができる有機金属触媒、酸化リチウム、トリブチルチンオキサイド等の金属酸化物系触媒、水素化ホウ素ナトリウムなどのハイドライド系触媒、ナトリウムメトキシド等のアルコキシド系触媒、4級の窒素、リン等の元素を含むヒドロキシド系触媒、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸カリウム、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルトおよびアルカリ石鹸等のカルボキシレート系触媒等が開示されており、これらの触媒を単独又は混合して使用できることが記載されている（特許文献4参照）。

【0016】

また、特開 2002-121252 号公報には、このような触媒として、オクチル酸カリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸カリウム等からなるカルボン酸のアルカリ金属塩、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛等からなる鉛化合物、N, N', N''-トリス（ジアミノプロピル）ヘキサヒドロ-s-トリアジン等からなる s-トリアジン化合物等の三量化触媒（イソシアヌレート化触媒）と、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン（PMDETA）等の 3 級アミン触媒を混合して使用することが記載されている（特許文献 5 参照）。

【0017】**【特許文献 1】**

特開昭 52-17484 号公報

【特許文献 2】

特開平 10-017638 号公報

【特許文献 3】

特開平 09-124760 号公報

【特許文献 4】

特開平 11-140150 号公報

【特許文献 5】

特開 2002-121252 号公報

【0018】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、前記した従来のポリイソシアヌレート化触媒を単独で、又は前記したポリウレタンフォーム製造用触媒と組み合わせて用いた場合には、比較的高温でのウレタン化及びイソシアヌレート化活性は高いものの、低温の反応条件下で硬化する程高い反応活性があるとはいえず、フォームの表面の脆性、（フラヤビリティ性）が悪化し、面材との接着強度が悪化する又は難燃性が著しく劣る等の問題があった。

【0019】

また、発泡剤として HFC 類を用いる場合、HCFC 類と比べてポリオールに

溶解しにくく、かつ価格面で高価であるため、少量しか混合使用することができない。このため、HFC類の使用量を削減し、代わりに水量を増加させた処方の検討がなされているが、前記した従来のポリウレタンフォーム製造用触媒及びポリイソシアヌレート化触媒を組み合わせるを用いた場合、水の使用量が多くなるためにフォームの硬化速度、成形性、流動性が悪化し、硬質フォームの表面の脆さ（フライアビリティ）が大きくなり、接着強度、及び寸法安定性、難燃性等が著しく悪化する。そのため、HFC類を削減し、水量を増加した処方に適した触媒の開発が強く要求されている。

【0020】

更に、ポリウレタンフォームの難燃性向上には難燃剤の添加が一般的であるが、硬質ポリイソシアヌレートフォームの場合、難燃剤の適切な使用と併せて熱安定性の高いイソシアヌレート環をフォーム骨格中に適切に生成させることが重要である。このため、ポリイソシアヌレート化（三量化）活性が高く、ポリイソシアヌレートフォームの難燃性を向上させる触媒の開発が強く要求されている。

【0021】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来技術の問題点を解決し、フォームの物性を損なうことなく、フォームの難燃性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造するための触媒組成物及び製造方法を提供することである。

【0022】

【課題を解決するための手段】

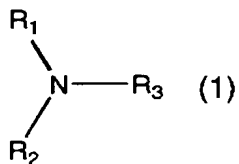
本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒を混合して使用することで、フォーム表面の硬化速度、接着強度、寸法安定性及び難燃性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0023】

すなわち、本発明は、下記一般式（1）

【0024】

【化5】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。)

で示される脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造用の触媒組成物、並びにポリオールとポリイソシアネートを、触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、触媒として、前記触媒組成物を使用することを特徴とする硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法である。

【0025】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0026】

本発明において、硬質ポリウレタンフォーム及び硬質ポリイソシアヌレートフォームとは、Gunter Oertel 著、「Polyurethane Handbook」(1985年版) Hanser Publishers 社(ドイツ), p. 234～313や、岩田敬治著、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987年初版)日刊工業新聞社, p. 224～283に記載の、高度に架橋されたクローズドセル構造を有し、可逆変形不可能なフォームをいう。硬質ウレタンフォームの物性は、特に限定されるものではないが、一般的には、密度が10～100 kg/m³の範囲である。

【0027】

本発明の硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造用の触媒組成物は、上記一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる。

【0028】

上記一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 としては、各々独立して、炭素数1～16のアルキル基、すなわち、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基が好ましい。

【0029】

上記一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物としては、前記したアミン化合物に該当するものであれば特に限定するものではないが、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、ジメチルヘプタデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルプロピルアミン、ジエチルブチルアミン、ジエチルペンチルアミン、ジエチルヘキシルアミン、ジエチルヘプチルアミン、ジエチルオクチルアミン、ジエチルノニルアミン、ジエチルデシルアミン、ジエチルウンデシルアミン、ジエチルドデシルアミン、ジエチルトリデシルアミン、ジエチルテトラデシルアミン、ジエチルペンタデシルアミン、ジエチルヘキサデシルアミン、ジエチルヘプタデシルアミン、ジエチルオクタデシルアミン、メチルエチルプロピルアミン、メチルエチルブチルアミン、メチルエチルペンチルアミン、メチルエチルヘキシルアミン、メチルエチルヘプチルアミン、メチルエチルオクチルアミン、メチルエチルノニルアミン、メチルエチルデシルアミン、メチルエチルウンデシルアミン、メチルエチルドデシルアミン、メチルエチルトリデシルアミン、メチルエチルテトラデシルアミン、メチルエチルペンタデシルアミン、メチルエチルヘキサデシルアミン、メチルエチルヘプタデシルアミン、メチルエチルジエチルオクタデシルアミン等が挙げられる。

【0030】

これらの脂肪族アミン化合物のうち、触媒活性が高く、工業的に有利に使用できることから、置換基 R_1 、 R_2 、がメチル基を表し、 R_3 が炭素数 2～16 のアルキル基を表す脂肪族アミン化合物が特に好ましい。具体的には、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミンが特に好ましい脂肪族アミン化合物として例示できる。

【0031】

本発明の触媒組成物として用いられる上記一般式 (1) で示されるアミン化合物は、文献既知の方法にて容易に製造できる。例えば、モノアミンの還元メチル化やアルコールのアミノ化による方法、ハロゲン化アルキルとジアルキルアミンとの反応による方法が挙げられる。

【0032】

本発明のポリイソシアヌレートフォーム化触媒は、ポリイソシアヌレート化（ポリイソシアネートの三量化）反応を特に促進する触媒であればよく、特に限定されない。例えば、上記したような従来公知のカルボン酸のアルカリ金属塩類、カルボン酸のアルカリ土類金属類、金属アルコラート類、金属フェノラート類、金属水酸化物類等の有機金属系触媒、第3級アミン類、第3級フォスフィン類、燐のオニウム塩化合物、第4級アンモニウム塩類等を用いればよい。

【0033】

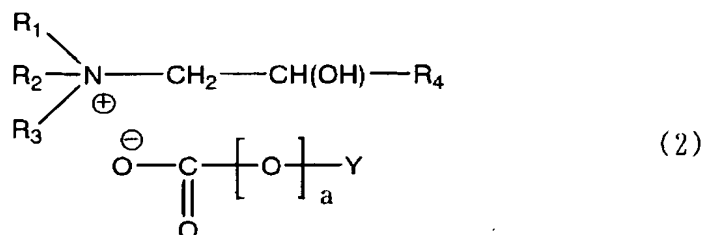
これらのうち、カルボン酸のアルカリ金属塩類としては、酢酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム等が、イソシアヌレート活性が高いことから好ましく使用される。また、第3級アミン類としては、触媒活性、ヌレート活性が高く、トータルの触媒使用量を低減できることから、1, 3, 5-トリス (N, N-ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ-S-トリアジン等のS-トリアジン化合物や、2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールが好ましく使用される。

【0034】

更に、第4級アンモニウム塩としては、触媒活性、ヌレート活性が高く、トータルの触媒使用量を低減できることから、テトラメチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物、水酸化テトラメチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物、下記一般式(2)

【0035】

【化6】



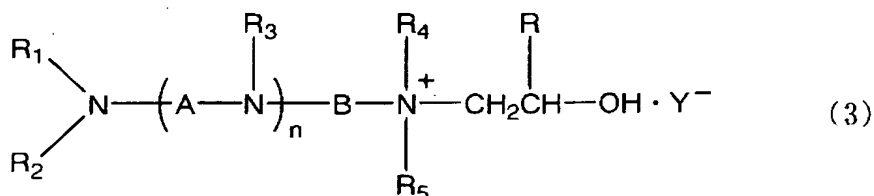
[但し、aは0又は1；R₁、R₂及びR₃は、独立して、炭素数1～20のアルキル基若しくはヒドロキシアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、炭素数2～20のアルケニル基、若しくは炭素数2～6のアルキニル基であり、又はR₁、R₂及びR₃は共に、トリエチレンジアミン、キヌクリジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン及びN、N'-ジメチルピペラジンからなる群から選ばれた複素環構造を構成し；R₄は水素、フェニル基、炭素数1～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、炭素数1～9のヒドロキシアルキル基、全炭素数が3～15のケトアルキル基、又は全炭素数が2～20のアルコキシアルキル基；Yは水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、フェニル基、フェニル環に付いた1又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルフェニル基、ベンジル基、環に付いた1又はそれ以上のアルキル基の炭素数が1～9のアルキルベンジル基、又はCH(3-b)Z(b)基〔但し、b=1～3；Z=OH、CN、Cl、炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基若しくはメトキシフェニル基、又は(CH₂)_dCOOR基(但し、d=0～4；R=水素又は炭素数20までのアルキル基)〕]

で示されるヒドロキシアルキル第4アンモニウム化合物(特開昭52-1748

4号公報参照)、下記一般式(3)

【0036】

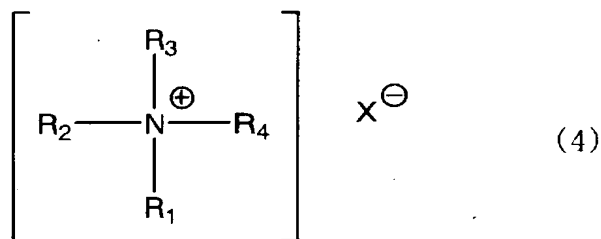
【化7】



(式中、A、Bは、各々独立して炭素数2又は3の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、nは、1～3の整数を示す。また、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、各々独立して炭素数1～6のアルキル基であり、R₁、R₂、R₃又はR₃、R₄、R₅が結合し、ピペラジン環からなる複素環構造を構成しても良く、Rは、水素、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、又は炭素数2～10のアルキニル基である。さらに、Y⁻は、炭素数1～20のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数6～24のアリール基、炭素数7～24のアラルキル基又はメトキシベンジル基を有するカルボン酸アニオンを示す。)で表される第四級アンモニウム塩等のヒドロキシアルキル系4級アンモニウム有機酸塩(特開平10-017638号公報参照)、下記一般式(4)

【0037】

【化8】



[式中、R₁～R₃は、炭素数1～11の直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和炭化水素基(但し、R₁～R₃のうちのいずれか2個が炭素、酸素または窒素原子を介してヘテロ環を形成していてもよい。)を表し、R₄は炭素数1～8のアル

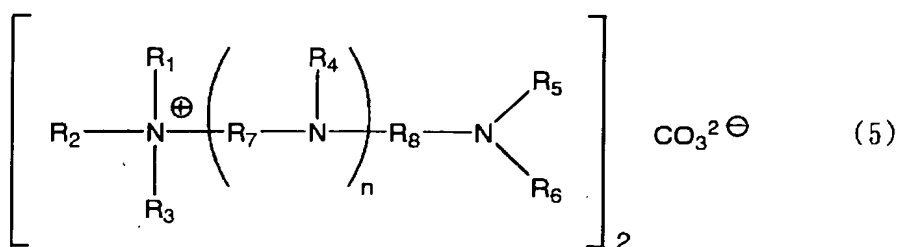
キル基または芳香族炭化水素基を表す。Xは有機酸基を表す。]

で表される4級アンモニウム有機酸塩（特開平09-124760号公報参照）

、下記一般式（5）

【0038】

【化9】



（式中、 $R_1 \sim R_8$ は炭素数1～12の直鎖又は分岐の飽和又は不飽和炭化水素基であり、 $n=0 \sim 3$ である。但し、 $n=0$ の場合、 $R_1 \sim R_3$ のいずれかと R_5 又は R_6 が任意に結合してヘテロ環を形成していてもよい。また $n=1 \sim 3$ の場合、 R_5 又は R_6 と R_4 が結合してヘテロ環を形成していてもよい。）

で表される4級アンモニウム炭酸塩等のテトラアルキルアンモニウム炭酸塩（特開平11-199644号公報参照）が好ましく使用される。

【0039】

本発明において、上記一般式（1）で示される脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒の組成は、特に限定するものではないが、上記一般式（1）で示される脂肪族アミン化合物10～90重量%に対し、ポリイソシアヌレート化触媒90～10重量%が好ましい。更に好ましくは、アミン化合物20～90重量%に対し、ポリイソシアヌレート化触媒80～10重量%が好ましい。ポリイソシアヌレート化触媒が80重量%より多いとフォームの接着強度が悪くなる場合がある。一方、10重量%より少ないと、フォームの難燃性や寸法安定性が悪化し、また触媒の使用量が多くなりコスト的に不利になる。

【0040】

本発明においては、上記一般式（1）で示される脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる触媒組成物以外に、本発明を逸脱しない範囲で他の触媒を併用することができる。このような他の触媒としては、例えば、従来公

知の第3級アミン類や有機金属化合物類等を挙げることができる。

【0041】

第3級アミン類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチル - (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N' - テトラメチルグアニジン、1, 3, 5 - トリス (N, N - ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ - S - トリアジン、1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン - 7、N, N' - ジメチルピペラジン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、ビス (2 - ジメチルアミノエチル) エーテル、1 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - ジメチルアミノプロピルイミダゾール等が挙げられる。

【0042】

また、有機金属化合物としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、カルボン酸のリチウム、ナトリウム、カリウム塩等が挙げられる。

【0043】

本発明の上記一般式 (1) で示される脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造用の触媒組成物は、ポリオールとポリイソシアネートを、触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する際に、触媒として使用される。

【0044】

本発明の硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法において、上記一般式

(1) で示される脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造用の触媒組成物の使用量は、使用されるポリオールを100重量部に対し、通常0.01~40重量部、好ましくは0.1~20重量部の範囲である。0.01重量部より少ないとフォームの成形性が悪化し、寸法安定性が悪くなる場合がある。一方、40重量部を超えると、触媒を増やした効果が得られないだけでなくフォームの流動性が悪化する場合がある。

【0045】

本発明の上記一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる触媒組成物は、前述したように単独で又は他の触媒と混合して使用することができるが、混合調製にあたっては、必要ならば、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール又は水等の溶媒が使用できる。溶媒の量は、特に限定するものではないが、好ましくは触媒の全量に対して3重量倍以下である。3重量倍を超えると、フォームの物性に影響を及ぼし、経済上の理由からも好ましくない。このように調製された触媒は、ポリオールに添加して使用しても良いし、種々のアミン触媒を別々にポリオールに添加しても良く、特に限定されるものではない。

【0046】

本発明の方法において、使用されるポリオールとしては、例えば、従来公知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、更には含リンポリオールやハロゲン含有ポリオール等の難燃ポリオール等、マンニヒベースポリオール等のフェノール系ポリオール等が挙げられる。これらのポリオールは単独で使用することもできるし、適宜混合して併用することもできる。

【0047】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、エチレンジアミンのような脂肪族アミン類、トルエンジアミン等の芳香族アミン類、エタノールアミン及びジエタノールアミン等のようなアルコールアミン類等、ソルビトール、シュークロース等のような少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料として、これにエチレンオキシド

やプロピレンオキシドに代表されるアルキレンオキサイドの付加反応により、例えば、Gunter Oertel 著、「Polyurethane Handbook」(1985年版) Hanser Publishers 社(ドイツ)、p. 42~53に記載の方法によって製造されたものが挙げられる。

【0048】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸とグリコールの反応から得られるものや、岩田敬治著、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987年初版) 日刊工業新聞社、p. 116~p. 117に記載されているようなDMT残査、無水フタル酸を出発原料とするポリエステルポリオール、ナイロン製造時の廃物、TMP、ペンタエリストールの廃物、フタル酸系ポリエステルの廃物、廃品を処理し誘導したポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0049】

ポリマーポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールとエチレン性不飽和単量体例えばブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等をラジカル重合触媒の存在下に反応させた重合体ポリオールが挙げられる。

【0050】

難燃ポリオールとしては、例えば、リン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる含リンポリオール、エピクロロヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合して得られる含ハロゲンポリオール、マンニツヒベースポリオール等のフェノールポリオール等が挙げられる。

【0051】

これらポリオールの平均水酸基価は50~1000mg KOH/gのポリオールが好ましく、さらに100~800mg KOH/gのポリオールが、特に好適に使用される。

【0052】

本発明に使用されるポリイソシアネートは、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイシシアネート、キシレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類、ヘキサメチレンジイ

ソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、ジシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート類及びこれらの混合体等が挙げられる。これらのうち好ましくはTDIとその誘導体又はMDIとその誘導体であり、これらは混合して使用しても差し支えない。

【0053】

TDIとその誘導体としては、2,4-TDIと2,6-TDIの混合物又はTDIの末端イソシアネートプレポリマー誘導体を挙げることができる。MDIとその誘導体としては、MDIとその重合体のポリフェニルポリメチレンジイソシアネートの混合体、及び／又は末端イソシアネート基をもつジフェニルメタレンジイソシアネート誘導体を挙げることができる。

【0054】

これらポリイソシアネートとポリオールとの混合割合としては、特に限定されるものではないが、イソシアネートインデックス（イソシアネート基／イソシアネート基と反応しうる活性水素基）で表すと、一般に110～400の範囲が好ましい。

【0055】

本発明の方法に用いられる発泡剤は、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HCFC-141b）等のHCFC類、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc）、1,1,2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン（HFC-227ea）等のHFC類、HFE-254pc等のハイドロフルオロエーテル類、低沸点炭化水素、水から選ばれる1種以上であり混合物を使用することができる。

【0056】

低沸点炭化水素としては、通常、沸点が通常-30～70℃の炭化水素が使用され、その具体例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0057】

発泡剤の使用量は、所望の密度やフォーム物性に応じて決定されるが、具体的には、得られるフォーム密度が、通常 $10 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ となるように選択される。

【0058】

本発明の硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法においては、必要に応じて、上記以外の他の助剤を使用することができる。このような助剤としては、例えば、整泡剤、架橋剤又は鎖延長剤、難燃剤等が挙げられる。

【0059】

本発明において、必要であれば、整泡剤として界面活性剤を用いることができる。使用される界面活性剤としては、例えば、従来公知の有機シリコン系界面活性剤が挙げられ、具体的には、有機シロキサンーポリオキシアルキレン共重合体、シリコーン－グリース共重合体等の非イオン系界面活性剤、又はこれらの混合物等が例示される。それらの使用量は、ポリオール 100 重量部に対して通常 0.1～10 重量部である。

【0060】

本発明において、必要であれば、架橋剤又は鎖延長剤を用いることができる。架橋剤又は鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等の低分子量の多価アルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子量のアミンポリオール類、又はエチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンビスオルソクロルアニリン等ポリアミン類を挙げることができる。

【0061】

本発明の方法において、必要であれば、難燃剤を用いることができる。使用される難燃剤としては、例えば、リン酸とアルキレンオキシドとの付加反応によって得られるプロポキシル化リン酸、プロポキシル化ジブチルピロリン酸等の含リンポリオールの様な反応型難燃剤、トリクレジルホスフェート等の第3リン酸エステル類、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート等のハロゲン含有第3リン酸エステル類、ジブロモプロパノール、ジブロモネオペンチルグリコール、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲ

ン含有有機化合物類、酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸アルミニウム等の無機化合物等が挙げられる。その量は特に限定されるものではなく、要求される難燃性に応じて異なるが、ポリオール100重量部に対して通常4～20重量部である。

【0062】

本発明においては、必要に応じて、更に、着色剤や、老化防止剤、その他従来公知の添加剤等も使用できる。これらの添加剤の種類、添加量は、使用される添加剤の通常の使用範囲でよい。

【0063】

本発明の方法は、前記原料を混合した混合液を急激に混合、攪拌した後、適当な容器又はモールドに注入して発泡成型することにより行われる。混合、攪拌は一般的な攪拌機や専用のポリウレタン発泡機を使用して実施すれば良い。ポリウレタン発泡機としては高圧、低圧及びスプレー式の機器が使用できる。

【0064】

本発明の方法により、製造される製品は種々の用途に使用できる。例えば、冷凍庫、冷蔵庫、断熱建材等が挙げられる。

【0065】

以下、実施例、比較例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0066】

なお、以下の実施例、比較例において、各測定項目の測定方法は以下の通りである。

【0067】

・反応性の測定項目

クリームタイム：フォームが上昇開始する時間を目視にて測定

ゲルタイム：反応が進行し液状物質より、樹脂状物質に変わる時間を測定

タックフリータイム：フォーム表面のべとつきがなくなった時間を測定

ライズタイム：フォームの上昇が停止する時間を目視にて測定。

【0068】

・酸素指数：酸素指数は、フォームの難燃性を示す指標であるが、燃焼試験法は、ASTM D 2863 D-74 に準じて実施した。

【0069】

・フォームのコア密度：0.5 L ポリエチレン製カップ内でフリー発泡させたフォームの中心部を10×5×5 cmの寸法にカットし、寸法、重量を正確に測定してコア密度を算出した。

【0070】

・フォームの接着強度：0.5 L ポリエチレン製カップ内でフリー発泡させたフォームの上面に5×5 cmのSUS304製板をセットして発泡させた。発泡1時間後、セットしたSUS304製板の90度剥離強度を測定し、フォームの接着強度とした。

【0071】

・フォームの寸法安定性：0.5 L ポリエチレン製カップ内でフリー発泡させたフォームの中心部分を10×5×5 cmの寸法にカットした後、-30℃×48時間の条件下、厚み方向の変化率を測定した。

【0072】

実施例1～実施例13、及び実施例26

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表1に示した原料配合比にてプレミックスAを調合した。発泡剤としては、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) を使用した。プレミックスA 24.0 gを0.5 L ポリエチレンカップに取り、表1に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで12～13秒となる量を添加し、10℃に温度調整した。別容器で10℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基/OH基 (モル比) ×100} が210となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて7000 rpmで3秒間攪拌した。混合攪拌した混合液の発泡中の反応性を測定した。次に上記と同様の操作でフリー発泡させたフォームを用いて酸素指数、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。

【0073】

実施例 14～実施例 25

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 1 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。発泡剤としては 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) 及び 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b) を使用した。プレミックス A 24.0 g を 0.5 L ポリエチレンカップに取り、表 1 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 12～13 秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で 20℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基/OH 基 (モル比) × 100} が 210 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 7000 rpm で 3 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液の発泡中の反応性を測定した。次に上記と同様の操作でフリー発泡させたフォームを用いて酸素指数、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。

【0074】

実施例 1～26 の結果を表 2 にあわせて示す。

【0075】

【表1】

実例例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
		ポリオール ¹⁾	ポリオール ²⁾	ポリオール ³⁾	HFC-245fa	HFC-365mfc	HFC-141b	触媒 ⁴⁾	水	触媒 ⁵⁾	有機物金属塩触媒 ⁶⁾	触媒A ⁷⁾	触媒B ⁸⁾	触媒C ⁹⁾	触媒D ¹⁰⁾	触媒E ¹¹⁾	触媒F ¹²⁾	触媒G ¹³⁾	触媒H ¹⁴⁾	触媒I ¹⁵⁾	触媒J ¹⁶⁾	触媒K ¹⁷⁾	触媒L ¹⁸⁾	触媒M ¹⁹⁾	触媒N ²⁰⁾	触媒O ²¹⁾	触媒P ²²⁾
ア	触媒組成中のポリシランシレート化触媒(重)	86.3%	85.9%	68.6%	75.9%	79.2%	50.0%	61.1%	90.8%	80.0%	60.0%	40.0%	20.0%	8.8%	75.9%	79.2%	50.0%	81.1%	63.2%	86.3%	86.0%	68.6%	86.2%	86.2%	68.4%	63.2%	53.2%
	触媒組成中のポリシランシレート化触媒(重)	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
化	触媒A ⁷⁾	3.5	4.4	5.5	7.0	7.0	7.0	7.0	2.0	3.4	6.5	9.3	16.0	26.0	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	2.1	2.6	3.3	1.9	2.3	3.0	3.8
	触媒B ⁸⁾																										
メ	触媒C ⁹⁾																										
	触媒D ¹⁰⁾																										
ン	触媒E ¹¹⁾	22.0	26.7	12.0	22.0	26.7	7.0	30.0	20.0	13.6	9.7	6.2	4.0	2.5	13.2	16.0	4.2	18.0	7.2	19.2	16.0	7.2	7.2	6.5	6.5	12.0	12.0
	触媒F ¹²⁾																										
触	触媒G ¹³⁾																										
	触媒H ¹⁴⁾																										
媒	触媒I ¹⁵⁾																										
	触媒J ¹⁶⁾																										
触媒組成中のポリシランシレート化触媒(重)		86.3%	85.9%	68.6%	75.9%	79.2%	50.0%	61.1%	90.8%	80.0%	60.0%	40.0%	20.0%	8.8%	75.9%	79.2%	50.0%	81.1%	63.2%	86.3%	86.0%	68.6%	86.2%	86.2%	68.4%	63.2%	53.2%
触媒組成中のポリシランシレート化触媒(重)		210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210

1) Oxid L.P. 触媒 PET 系ポリスチレンポリオール(OH 価=241mgKOH/g)

2) 第一工業触媒製 アミン系ポリエーテルポリオール(OH 価=468mgKOH/g)

3) 触媒干渉 触媒防着アミン系ポリエーテルポリオール(OH 価=450mgKOH/g)

4) アクリル/ノール触媒 トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)エーテル(商品名: フアイロ-ルPCF)

5) 日本エニカ触媒 シリコン系界面活性剤(商品名: L-5420)

6) 2-エチルヘキシル触媒(日本化学産業触媒 ニガキチツツツ 20%(T))

7) N, N-ジメチルグルタリルアミン(Aldrich 社)

8) N, N-ジメチルヘキサメチルアミン(Aldrich 社)

9) N, N-ジメチルオクタメチルアミン(東京化成社)

10) N, N-ジメチルデカメチルアミン(東京化成社)

11) 2-エチルヘキサメチル触媒 75%, ジエチレングリコール 25% (IP-70 グリコール触媒 DABCO K15)

12) N-7-ヒドロキシプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウム 2-エチルヘキサメチル 75%, ジエチレングリコール 25% (IP-70 グリコール触媒 DABCO-TMR)

13) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリメチルベンゼン 1, 3, 5-トリメチルベンゼン触媒 TOYOCAI-TRC)

14) 2, 4, 6-トリメチルベンゼン 1, 3, 5-トリメチルベンゼン触媒 TOYOCAI-TRC)

15) メチルトリエチルアンモニウム 2-エチルヘキサメチル触媒

16) 日本ポリケミカル触媒 NMD(MR-200), INDEX=(NCO 基モル数/OH 基モル数)×100

【表 2】

	実施例																									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
反応性(秒)																										
クリールタイム	5	8	5	5	8	5	5	6	6	5	5	5	5	7	8	6	7	7	7	6	7	7	8	7	7	5
ゲルタイム	13	13	12	13	13	13	13	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
タックアライタイム	18	18	21	18	18	22	18	21	21	21	21	21	21	21	21	22	21	22	21	22	21	21	21	20	22	21
ライズタイム	30	31	37	30	31	33	35	37	37	37	38	39	40	36	35	36	35	36	35	35	36	36	36	36	35	37
フォーム物性																										
酸素指数(%)	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	27	26	26	26	26	26	26	26	26	28	28	28	28	23
コア密度(kg/m ³)	28.3	28.2	28.5	28.3	28.1	28.6	28.7	28.5	28.6	28.5	28.4	28.6	28.8	29.4	29.6	29.5	29.2	29.3	29.1	29.2	29.4	28.4	28.1	28.0	28.0	28.5
接着強度(kg/cm ²)	0.98	0.94	0.89	0.97	0.96	0.88	0.91	0.71	1.01	1.11	1.28	1.51	0.96	0.91	0.92	0.94	0.89	0.85	0.88	0.84	0.87	1.01	1.02	0.99	0.94	0.93
寸法安定性(%)	-0.6	-0.4	-0.1	-0.7	-0.6	-0.4	-0.6	-0.3	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1	-0.4	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	-0.3	-0.4	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1

比較例 1～8、比較例 13～14、比較例 17～18 及び比較例 21

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 3 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。発泡剤としては、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) を使用した。プレミックス A 24.0 g を 0.5 L ポリエチレンカップに取り、表 3 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 12～13 秒となる量を添加し、10℃に温度調整した。別容器で 10℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基/OH 基 (モル比) × 100} が 210 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 7000 rpm で 3 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液の発泡中の反応性を測定した。次に上記と同様の操作でフリー発泡させたフォームを用いて酸素指数、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。

【0076】

比較例 9～12、比較例 15～16 及び比較例 19～20

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 3 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。発泡剤としては 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) 及び 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b) を使用した。プレミックス A 24.0 g を 0.5 L ポリエチレンカップに取り、表 3 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 12～13 秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で 20℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基/OH 基 (モル比) × 100} が 210 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 7000 rpm で 3 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液の発泡中の反応性を測定した。次に上記と同様の操作でフリー発泡させたフォームを用いて酸素指数、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。

【0077】

比較例 1～21 の結果を表 4 にあわせて示す。

【0078】

【表3】

比較例	比較例																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
ポリオール ¹⁾ ポリオール ²⁾ ポリオール ³⁾ HFC-245fa HFC-365mle HCFC-141b 臭素系 ⁴⁾ 水 ⁵⁾ 炭素系 ⁶⁾ 有機金属化合物 ⁷⁾	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
									22	22	26	26			26	26			22	22	
	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1.5	1.5	3.0	3.0	1.5	1.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
													8.8	11.0	13.8	17.5					
アミン化合物	3.0	3.0	3.5	3.5	4.4	4.4	5.0	5.0	3.0		3.5	4.4									3.0
ポリシリアス スレート化 炭素	22.0	26.7	22.0	26.7						5.0							33.0	40.0			
炭素組成物中のポリシリアススレート化炭素(重量%)	88.0%	89.9%	86.3%	88.4%	87.2%	73.2%	85.7%	70.6%	80.0%	81.5%	66.7%	61.4%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210

- 1) Oxid L.P. 製 炭素系ポリシリアスレート化炭素(重量%)
2) 第一工業炭素 炭素系ポリシリアスレート化炭素(重量%)
3) 旭硝子 炭素系ポリシリアスレート化炭素(重量%)
4) アーク・ケミカル 炭素系ポリシリアスレート化炭素(重量%)
5) 日本ユニカ 炭素系ポリシリアスレート化炭素(重量%)
6) 2-エチルヘキシル炭素(日本化学炭素 炭素系ポリシリアスレート化炭素(重量%)
7) N-ジメチルアミン(Aldrich社製)
8) N-ジメチルアミン(Aldrich社製)
9) N-ジメチルアミン(Aldrich社製)
10) N-ジメチルアミン(Aldrich社製)
11) N-ジメチルアミン(Aldrich社製)
12) N-ジメチルアミン(Aldrich社製)
13) N-ジメチルアミン(Aldrich社製)
14) N-ジメチルアミン(Aldrich社製)
15) 2-エチルヘキシル炭素(重量%)
16) N-ジメチルアミン(Aldrich社製)
17) 1, 3, 5-トリメチルベンゼン(重量%)
18) 2, 4, 6-トリメチルベンゼン(重量%)
19) 4-エチルヘキシル炭素(重量%)
20) 日本ポリケミカル(株) 炭素系ポリシリアスレート化炭素(重量%)

【表 4】

	比較例																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
反応性(秒)																					
クリームタイム	5	8	5	8	5	7	6	7	5	8	5	5	7	7	8	7	7	8	7	7	5
ゲルタイム	13	13	13	13	12	12	12	12	12	12	13	13	12	12	12	12	12	12	12	12	12
タックフリータイム	18	18	18	18	21	21	22	21	21	21	22	18	22	21	22	21	21	21	20	22	21
ライズタイム	30	31	30	31	37	36	36	35	37	35	33	35	36	35	35	36	36	36	36	35	37
フォーム物性																					
酸素指数 (%)	26	26	26	26	26	26	26	26	24	24	26	26	21	21	21	21	26	26	25	25	22
コア密度 (kg/m ³)	28.3	28.2	28.3	28.1	28.5	29.4	29.5	32.4	28.5	29.6	28.6	28.7	33.5	35.0	34.4	29.4	28.4	28.1	28.0	28.0	28.0
接着強度 (kgf/cm ²)	0.49	0.47	0.49	0.48	0.49	0.44	0.47	0.33	0.44	0.46	0.44	0.46	0.29	0.29	0.31	0.44	0.11	0.09	0.11	0.12	0.09
寸法安定性(%)	-1.2	-0.9	-1.4	-1.2	-0.7	-0.5	-0.5	-0.4	-0.4	-0.6	-0.9	-0.9	-5.2	-6.6	-7.1	-6.4	-0.4	-0.4	-0.5	-0.6	-0.5

表2及び表4から明らかなように、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、難燃性、接着強度及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【0079】

すなわち、実施例1～実施例7及び実施例9～実施例12は、本発明の触媒組成物を使用して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) 発泡硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、これらはいずれも難燃性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを得ることができている。また、実施例14～実施例25は、本発明の触媒組成物を使用して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) 発泡硬質ポリイソシアヌレートフォーム及び1, 1-ジクロロ1-フルオロエタン (HCFC-141b) 発泡硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、これらはいずれも難燃性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを得ることができている。

【0080】

実施例8は触媒組成物中のポリイソシアヌレート化触媒の組成が90重量%を超えた例であるが、接着強度に若干の低下が見られる。一方、実施例13は触媒組成物中のポリイソシアヌレート化触媒の組成が10重量%未満の例であるが、フォームの難燃性及び寸法安定性に若干の低下が見られる。したがって、組成としては、上記一般式(1)で示される脂肪族アミン化合物10～90重量%に対し、ポリイソシアヌレート化触媒90～10重量%がコスト的に遊離であることがわかる。

【0081】

これに対し、比較例1～比較例12は、本発明の脂肪族アミン化合物以外のアミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる触媒組成物を用いて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、難燃性、接着強度、寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0082】

また、比較例13～比較例16は、脂肪族アミン化合物のみを触媒に用いて硬

質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、触媒量が多く必要であり、難燃性及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。また、比較例 17～比較例 20 は、脂肪族アミン化合物を併用しないポリイソシアヌレート化触媒（三量化触媒）のみを触媒に用いて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0083】

実施例 26 及び比較例 21 は、難燃剤を使用しないで、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）発泡硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、本発明の触媒組成物を使用した実施例 26 の場合は、本発明のアミン化合物以外のアミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる触媒組成物を用いた比較例 21 に比べて、難燃性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを得ることができている。

【0084】

実施例 27～実施例 36

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 5 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 24.0 g を 0.5 L ポリエチレンカップに取り、表 5 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 29～30 秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で 20℃に温度調整したポリイソシアネート液（MR-200）をイソシアネートインデックス {イソシアネート基／OH 基（モル比）×100} が 250 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 6000 rpm で 5 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液の発泡中の反応性を測定した。次に上記と同様の操作でフリー発泡させたフォームを用いて酸素指数、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。

【0085】

実施例 27～36 の結果を表 6 にあわせて示す。

【0086】

【表5】

		実施例									
		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
プラスチック	ポリオール ¹⁾	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	ポリオール ²⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ジクロペンタン	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	難燃剤 ³⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
化合物	整泡剤 ⁴⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒A ⁵⁾	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3					
	触媒B ⁶⁾						1.4	1.4			
	触媒C ⁷⁾								1.6	1.6	1.6
	触媒D ⁸⁾										
ポリイソシアヌレート化触媒	触媒E ⁹⁾	4.5					4.5				
	触媒F ¹⁰⁾		5.4	3.0	4.5	3.3			3.0	4.5	3.3
	触媒G ¹¹⁾										
	触媒H ¹²⁾										
	触媒I ¹³⁾										
触媒組成物中のポリイソシアヌレート化触媒(重量%)		78.9	81.8	69.8	77.6	71.7	76.3	79.4	65.2	73.8	67.3
イソシアネート INDEX ¹⁴⁾		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250

1) Oxid L.P.製 廃PET系ポリエステルポリオール(OH価=241mgKOH/g)

2) 第一工業製薬(株) 製マンニヒ系ポリエーテルポリオール(OH価=469mgKOH/g)

3) アクリノール(株) 製トリスクロロプロピルアスファルト(商品名: アイロールPCF)

4) 日本エニカ(株) 製シリコン系界面活性剤(商品名: L-5420)

5) N, N-ジメチルプロピルアミン(Aldrich社製)

6) N, N-ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)

7) N, N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)

8) N, N-ジメチルデシルアミン(東京化成社製)

9) 2-エチルヘキサノール 75%, ジエチレングリコール 25% (エア-プロダクツアンドケミカルズ(株) 製 DABCO K15)

10) N-ヒドロキシプロピル-N,N,N'-トリメチルアンモニウム, 2-エチルヘキサノール 75%, ジエチレングリコール 25% (エア-プロダクツアンドケミカルズ(株) 製 DABCO-TMR)

11) 1, 3, 5-トリス[3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピル]ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(東ソー(株) 製 TOYOCAT-TRC)

12) 2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール (Aldrich社製)

13) テトラアルキル型4級アンモニウム塩触媒(メチルトリethylアンモニウム・2-エチルヘキサン酸塩)

14) 日本ポリウレタン(株) 製クルートMMD(MR-200), INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 6】

	実施例									
	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
反応性(秒)										
クリータイム	13	14	8	9	9	13	14	8	9	9
ゲルタイム	29	29	30	30	29	29	29	30	30	29
タックフリータイム	58	39	60	62	52	58	39	60	62	52
ライズタイム	86	76	77	74	85	86	76	77	74	85
フォーム物性										
酸素指数 (%)	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
コア密度 (kg/m ³)	29.2	30.5	30.7	31.0	30.4	29.2	30.5	30.7	31.0	30.4
接着強度 (kgf/cm ²)	0.35	0.29	0.32	0.31	0.38	0.35	0.29	0.32	0.31	0.38
寸法安定性 (%)	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	-0.2

比較例 22 ～ 比較例 32

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 7 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 24.0 g を 0.5 L ポリエチレンカップに取り、表 7 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 29 ～ 30 秒となる量を添加し、20℃ に温度調整した。別容器で 20℃ に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基 / OH 基 (モル比) × 100} が 250 となる量だけプレミックス A のカップの

中に入れ、素早く攪拌機にて6000rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液の発泡中の反応性を測定した。次に上記と同様の操作でフリー発泡させたフォームを用いて酸素指数、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。

比較例22～32の結果を表8に示す。

【0087】

【表7】

		比較例										
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
ア レ キ ク ス A	ポリオール ¹⁾	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	ポリオール ²⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	シクロペンタン	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	難燃剤 ³⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ア ミ ン 化 合 物	硬化剤 ⁴⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	触媒A ⁵⁾											
	触媒B ⁶⁾							3.3				
	触媒C ⁷⁾								4.0			
	触媒D ⁸⁾											
	触媒J ⁹⁾	1.4	1.4	1.2	1.2							
	触媒K ¹⁰⁾											
	触媒L ¹¹⁾					1.0	1.0					
	触媒M ¹²⁾											
	触媒E ¹³⁾	4.5	4.5	4.5		4.5				13.5	7.5	
ポリソシア スレート化 触媒	触媒F ¹⁴⁾		5.4									
	触媒G ¹⁵⁾											
	触媒H ¹⁶⁾											
	触媒I ¹⁷⁾											
触媒組成物中のポリソシアスレート化触媒(重量%)		76.3%	79.4%	78.9%	73.3%	81.8%	76.7%	0.0%	0.0%	100.0%	100.0%	100.0%
インジアンコート INDEX ¹⁸⁾		250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250

1) Oxid L.P. 製 腐PET系ポリイソシアレートポリオール(OH価=241mgKOH/g)

2) 第一工業製薬 製 マンニヒ系ポリイソシアレートポリオール(OH価=469mgKOH/g)

3) アクノノール 製 トリスクロロプロピルアスフェート(商品名: アイローPCF)

4) 日本エニカー 製 シリコン系界面活性剤(商品名: L-5420)

5) N. N. ジメチルプロピルアミン(Aldrich社製)

6) N. N. ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)

7) N. N. ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)

8) N. N. ジメチルデシルアミン(東京化成社製)

9) N. N. ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)

10) トリエチレンジアミン33重量%ジプロピレンジアミン溶液(東ソー純製TEDA-L33)

11) N. N. N. N. テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン(東ソー純製TOYOCAT-MR)

12) N-メチルモルフォリン(東京化成社製)

13) 2-エチルヘキサギン酸カウム75%、ジエチレンジアミン25%(エアープロダクツアンドケミカルズ製DABCO K15)

14) N-ヒドロキシプロピル-N,N,N,N-テトラメチルアンモニウム、2-エチルヘキサギン酸75%、ジエチレンジアミン25%(エアープロダクツアンドケミカルズ製DABCO-TMR)

15) 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-ヘキサギン酸トリメチルアンモニウム、2-エチルヘキサギン酸75%、ジエチレンジアミン25%(エアープロダクツアンドケミカルズ製DABCO-TMR)

16) 2, 4, 6-トリメチル-2, 4, 6-ヘキサギン酸トリメチルアンモニウム、2-エチルヘキサギン酸75%、ジエチレンジアミン25%(エアープロダクツアンドケミカルズ製DABCO-TMR)

17) テトラアルキルアンモニウム塩(東ソー純製トヨカト) (メチルトリエチルアンモニウム・2-エチルヘキサギン酸塩)

18) 日本ポリウレタン(株) 製 カル-FMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 8】

	比較例										
	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
反応性(秒)											
クリームタイム	13	14	13	9	13	9	8	9	14	15	13
ゲルタイム	29	29	29	29	29	29	30	29	29	30	29
タックフリータイム	58	39	58	52	58	52	60	58	39	60	52
ライズタイム	86	76	86	85	86	85	77	86	76	77	85
フォーム物性											
酸素指数 (%)	24	24	24	24	24	24	21	21	24	24	24
コア密度 (kg/m ³)	29.2	30.5	29.2	30.4	29.2	30.4	35.7	35.5	30.5	30.7	30.4
接着強度 (kgf/cm ²)	0.11	0.12	0.1	0.08	0.11	0.09	0.08	0.08	0.02	0.01	0.12
寸法安定性 (%)	-0.8	-1.1	-1.4	-0.9	-1.1	-1.2	-7.5	-8.8	-1.2	-1.3	-1.2

表 6 及び表 8 から明らかなように、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、難燃性、接着強度及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【0088】

すなわち、実施例 27～実施例 36 は、本発明の触媒組成物を使用して、シク

ロペンタン発泡硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、これらはいずれも難燃性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを得ることができる。

【0089】

これに対し、比較例 22～比較例 27 は、本発明のアミン化合物以外のアミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる触媒組成物を用いて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、難燃性、接着強度、寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0090】

また、比較例 28 及び比較例 29 は、脂肪族アミン化合物のみを触媒に用いて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、触媒量が多く必要であり、難燃性、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。また、比較例 30～比較例 32 は、本発明のアミン化合物を併用しないポリイソシアヌレート化触媒のみを触媒に用いて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造した例であるが、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0091】

【発明の効果】

本発明によれば、硬質ポリイソシアヌレートフォームの製造方法において、本発明の触媒組成物を用いた場合には、フォームの物性を損なうことなく、フォームの難燃性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造することができる。また、本発明の方法によれば、従来の製造したフォームと比較しても物性的に遜色ないフォームを得ることができる。

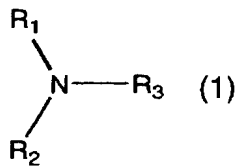
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決し、フォームの物性を損なうことなく、フォームの難燃性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造するための触媒組成物及び製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリオールとポリイソシアネートを、触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリイソシアヌレートフォームを製造する方法において、触媒として、下記一般式（１）

【化１】



（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数１～２０のアルキル基を表す。）

で示される脂肪族アミン化合物とポリイソシアヌレート化触媒からなる硬質ポリイソシアヌレートフォーム製造用の触媒組成物を使用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 1 2 8 2
受付番号	5 0 2 0 1 3 3 7 7 2 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 9 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月 6日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 1 2 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 3 0 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 1 2 月 2 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 山口県新南陽市開成町 4 5 6 0 番地
 氏 名 東ソー株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地
 氏 名 東ソー株式会社